

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-249200

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/58

Z A B

B 0 1 J 23/58

Z A B A

B 0 1 D 53/94

27/232

A

B 0 1 J 27/232

27/25

A

27/25

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-58869

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月13日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 森田 博

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(72) 発明者 菅 克雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気浄化用触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐久後の触媒性能の向上を図った内燃機関の排気浄化用触媒を提供すること。

【解決手段】 触媒層中に少なくともPdとバリウム化合物粒子とを含み、このバリウム化合物粒子の粒径が100~600nmで、このバリウム粒子の含有量が触媒担体1リットル当たり5~50gである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関の排気浄化用触媒において、触媒層中に少なくともPdとバリウム化合物粒子とを含み、該バリウム化合物粒子の粒径が100～600nmで、該バリウム粒子の含有量が触媒担体1リットル当たり5～50gであることを特徴とする内燃機関の排気浄化用触媒。

【請求項2】 請求項1に記載の内燃機関の排気浄化用触媒の製造方法において、前記Pdをアルミナに担持した粉末とバリウム化合物粉末とを湿式にて混合粉碎して得たスラリーを一体構造担体に担持することを特徴とする内燃機関の排気浄化用触媒の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2に記載の内燃機関の排気浄化用触媒において、前記バリウム化合物粉末は、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物のいずれかであることを特徴とする内燃機関の排気浄化用触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガソリン燃料を用いた自動車等の内燃機関から排出される排ガス中の有害成分である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を効率良く浄化する排気浄化システムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、内燃機関から排出される排ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を浄化する排ガス用浄化触媒は種々提案され、貴金属(Pd、Pt、Rh等)の働きを助けるためにバリウム(以下、Baと称す)等のアルカリ土類金属、アルカリ金属を添加し、高い触媒性能を維持することが可能となっている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、触媒W/C層中にバリウム化合物を担持した触媒においては、バリウム化合物の触媒中の状態により性能が左右され、場合によっては耐久後のNO<sub>x</sub>転化性能が十分に得られず、さらなる性能向上が必要であった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点に鑑み、内燃機関の排気浄化用触媒のバリウム化合物の状態および担持する方法について研究した結果、バリウム化合物粒子の粒径が100～600nmで平均粒子径が350nm、そして、このバリウム粒子の含有量が触媒担体1リットル当たり5～50gで、かつバリウム化合物粉末とPdをアルミナに担持した粉末とを湿式にて混合粉碎して得たスラリーを一体構造担体に担持した触媒は、耐久後の触媒性能が向上することを見いだした。特にNO<sub>x</sub>性能向上が顕著である。

【0005】以下、本発明について説明する。本発明の排気浄化用触媒は、ハニカム担体に貴金属成分としてPd、基材として高表面積を持つアルミナを主成分とする材料を使用し、さらに助触媒成分としバリウム化合物からなるW/C層を有する構造とした。

【0006】次に、作用を説明する。Pdを触媒成分とした内燃機関の浄化用触媒において、排気A/Fが燃料リッチな条件では、Pdが排気中のHCにより吸着被毒されることにより、NO<sub>x</sub>転化性能が低下することが知られている。このPdのHC吸着被毒を抑制する手段として、Pdへの電子供与体となるバリウム化合物を添加し、酸化Pdの状態からPdをよりメタル化することでPdの吸着被毒を抑制する方法が取られている。このときのバリウムの添加方法、あるいはバリウム重量、さらにバリウム化合物の粒径の違いにより電子供与体としてのバリウムがPdへ与える影響の大きさが異なることがわかった。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を比較例及び試験例を参照しながら具体的に説明する。

【0008】(実施例1)まず、粒子径が100～600nmの範囲で平均粒子径が350nmである炭酸バリウム粉末をPd金属溶液を含浸したアルミナ粉末140gと水と混合攪拌、粉碎後、乾燥し、400℃で2時間焼成する。このPd担持アルミナ粉末にセリウム/ジルコニウム複合酸化物60gと水を混合、攪拌して触媒スラリーを作製する。これを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥させる。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり5gでW/C重量は225g/lであった。

【0009】(実施例2)実施例1と同様のスラリーでBaの重量のみを増加させたものを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥した。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり10gでW/C重量は225g/lであった。

【0010】(実施例3)実施例1と同様のスラリーでBaの重量のみを増加させたものを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥した。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり20gでW/C重量は225g/lであった。

【0011】(実施例4)実施例1と同様のスラリーでBaの重量のみを増加させたものを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥した。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり30gでW/C重量は225g/lであった。

【0012】(実施例5)まず、粒子径が100～600nmの範囲で平均粒子径が350nmである炭酸バリウム粉末をPdとRh金属溶液を含浸したアルミナ粉末140gと水と混合攪拌、粉碎後、乾燥し、400℃で2時間焼成する。このPd、Rh担持アルミナ粉末にセ

リウム／ジルコニウム複合酸化物60gと水を混合、攪拌して触媒スラリーを作製する。これを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥させる。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり20gでW/C重量は225g/lであった。

【0013】(実施例6)まず、粒子径が100~600nmの範囲で平均粒子径が350nmである炭酸バリウム粉末をPdとRhとPt金属溶液を含浸したアルミナ粉末140gと水と混合攪拌、粉碎後、乾燥し、400℃で2時間焼成する。このPd、Rh、Pt担持アルミナ粉末にセリウム／ジルコニウム複合酸化物60gと水を混合、攪拌して触媒スラリーを作製する。これを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥させる。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり20gでW/C重量は225g/lであった。

【0014】(実施例7)まず、粒子径が100~600nmの範囲で平均粒子径が350nmである硝酸バリウム粉末をPd金属溶液を含浸したアルミナ粉末140gと水と混合攪拌、粉碎後、乾燥し、400℃で2時間焼成する。このPd担持アルミナ粉末にセリウム／ジルコニウム複合酸化物60gと水を混合、攪拌して触媒スラリーを作製する。これを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥させる。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり20gでW/C重量は225g/lであった。

【0015】(実施例8)まず、粒子径が100~600nmの範囲で平均粒子径が350nmである水酸化バリウム粉末をPd金属溶液を含浸したアルミナ粉末140gと水と混合攪拌、粉碎後、乾燥し、400℃で2時間焼成する。このPd担持アルミナ粉末にセリウム／ジルコニウム複合酸化物60gと水を混合、攪拌して触媒スラリーを作製する。これを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥させる。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり20gでW/C重量は225g/lであった。

【0016】(比較例1)Pd金属溶液を含浸したアルミナ粉末140gと水と混合攪拌、粉碎後、乾燥し、400℃で2時間焼成する。このPd担持アルミナ粉末にセリウム／ジルコニウム複合酸化物60gと水を混合、攪拌して触媒スラリーを作製する。これを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥させる。該触媒担体を酢酸バリウム溶液に含浸、乾燥させる。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり20gでW/C重量は245g/lであった。

【0017】(比較例2)PdとRh金属溶液を含浸したアルミナ粉末140gと水と混合攪拌、粉碎後、乾燥し、400℃で2時間焼成する。このPd、Rh担持アルミナ粉末にセリウム／ジルコニウム複合酸化物60gと水を混合、攪拌して触媒スラリーを作製する。アルミナを主成分とする基材粉末をPd金属溶液とRh金属溶

液に含浸、乾燥させる。これを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥させる。該触媒担体を酢酸バリウム溶液に含浸、乾燥させる。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり20gでW/C重量は245g/lであった。

【0018】(比較例3)PdとRhとPt金属溶液を含浸したアルミナ粉末140gと水と混合攪拌、粉碎後、乾燥し、400℃で2時間焼成する。このPd、Rh、Pt担持アルミナ粉末にセリウム／ジルコニウム複合酸化物60gと水を混合、攪拌して触媒スラリーを作製する。これを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥させる。該触媒担体を酢酸バリウム溶液に含浸、乾燥させる。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり20gでW/C重量は245g/lであった。

【0019】(比較例4)Pd金属溶液を含浸したアルミナ粉末140gと水と混合攪拌、粉碎後、乾燥し、400℃で2時間焼成する。このPd担持アルミナ粉末にセリウム／ジルコニウム複合酸化物60gと水を混合、攪拌して触媒スラリーを作製する。これを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥させる。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり0gでW/C重量は225g/lであった。

【0020】(比較例5)実施例1と同様のスラリーでBaの重量のみを減少させたものを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥した。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり2gでW/C重量は225g/lであった。

【0021】(比較例6)まず、粒子径が600~1000nmの範囲で平均粒子径が800nmである炭酸バリウム粉末をPd金属溶液を含浸したアルミナ粉末140gと水と混合攪拌、粉碎後、乾燥し、400℃で2時間焼成する。このPd担持アルミナ粉末にセリウム／ジルコニウム複合酸化物60gと水を混合、攪拌して触媒スラリーを作製する。これを0.121のハニカム担体にコーティングし、乾燥させる。このとき、Baの重量は、触媒担体1リットル当たり20gでW/C重量は225g/lであった。

【0022】[性能評価の記述]各実施例および比較例で作製した触媒を下記条件で耐久・評価したときの触媒性能を、触媒金属種、Ba重量、Ba担持方法と合わせて、表1に示す。

<耐久条件>

台上エンジンによる触媒耐久

エンジン：3リットル

排気温度：750℃

耐久時間：30時間

<性能評価条件>

台上エンジンによる触媒転化性能評価

エンジン：2リットル

排気温度：400℃

\*【0023】

排気A/F=14.2、振幅±0.2

\*【表1】

表1. 各試作触媒の排ガス浄化性能評価結果

	貴金属種	貴金属担持量 (g/l)	Ba量 (g/l)	Ba担持法	Ba粒子径分布/平均値 (nm)	触媒転化性能		
						HC (%)	CO (%)	NO (%)
実施例1	Pd	80	5	混ぜ込み	100～600/350	42	32	80
実施例2	Pd	80	10	混ぜ込み	100～600/350	43	33	85
実施例3	Pd	80	20	混ぜ込み	100～600/350	43	36	88
実施例4	Pd	80	30	混ぜ込み	100～600/350	43	37	89
実施例5	Pd/Rh	80	20	混ぜ込み	100～600/350	57	37	89
実施例6	Pd/Rh/Pt	80	20	混ぜ込み	100～600/350	57	36	89
実施例7	Pd	80	20	混ぜ込み	100～600/350	43	36	87
実施例8	Pd	80	20	混ぜ込み	100～600/350	42	36	85
比較例1	Pd	80	20	含浸	20～100/60	33	30	83
比較例2	Pd/Rh	80	20	含浸	20～100/60	50	31	79
比較例3	Pd/Rh/Pt	80	20	含浸	20～100/60	49	30	84
比較例4	Pd	80	0	無し	—	30	24	54
比較例5	Pd	80	2	混ぜ込み	100～600/350	33	30	60
比較例6	Pd	80	20	混ぜ込み	600～1000/800	42	30	80

【0024】なお、上記実施例等では、Ba粒子の含有量を触媒担体1リットル当たり5～30gの範囲を示したが、この含有量は5～50gの範囲であれば良い。

【0025】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、バリウム化合物粒子の粒径が100～600nm

mで平均粒子径が350nm、そして、このバリウム粒子の含有量が触媒担体1リットル当たり5～50gで、かつバリウム化合物粉末とPdをアルミナに担持した粉末とを湿式にて混合粉碎して得たスラリーを一体構造担体に担持することで、耐久後の触媒性能の向上を期待できる。